

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-327620
(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.Cl. C08F 8/26
C08F 20/00

(21)Application number : 2002-136849 (71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 13.05.2002 (72)Inventor : TAKEDA MASANAO
KITANO KENICHI
ONO SHIGEKI
NAKAGAWA YOSHIKI
HIROTA AKIHISA

(54) TREATING METHOD FOR (METH)ACRYLIC POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a treating method for a (meth)acrylic polymer produced by utilizing the atom transfer radical polymerization.

SOLUTION: The treating method, which is for the (meth)acrylic polymer manufactured by utilizing the atom transfer radical polymerization using a transition metal complex as the polymerization catalyst, is characterized by heating the polymer in the presence of an antioxidant at 120-250°C, preferably 140-220°C. The antioxidant is preferably an inhibitor of radical chain reaction, concretely, a phenolic antioxidant and/or an amine antioxidant. Heating the (meth)acrylic polymer in the presence of the antioxidant is preferably conducted in the copresence of a synthetic hydrofalcite, aluminum silicate or magnesium oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-327620

(P2003-327620A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 F 8/26		C 0 8 F 8/26	
20/00	5 1 0	20/00	5 1 0

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-136849 (P2002-136849)

(22) 出願日 平成14年 5 月13日 (2002. 5. 13)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

(72) 発明者 竹田 正直

大阪府摂津市島飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学

工業株式会社大阪工場内

(72) 発明者 北野 健一

大阪府摂津市島飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学

工業株式会社大阪工場内

(72) 発明者 大野 重樹

大阪府摂津市島飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学

工業株式会社大阪工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル系重合体の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 原子移動ラジカル重合を利用して製造される

(メタ) アクリル系重合体の処理方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 遷移金属錯体を重合触媒とし、原子移動ラジカル重合を利用して製造される (メタ) アクリル系重合体の処理方法であって、 (メタ) アクリル系重合体に、酸化防止剤の存在下で、120～250℃ (好ましくは140～220℃) に加熱することを特徴とする

(メタ) アクリル系重合体の処理方法。酸化防止剤は、ラジカル連鎖禁止剤であることが好ましく、具体的にはフェノール系酸化防止剤及び／又はアミン系酸化防止剤であることが好ましい。(メタ) アクリル系重合体を酸化防止剤の存在下で加熱する際には、合成ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、又は酸化マグネシウムを共存させることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属錯体を重合触媒とし、原子移動ラジカル重合を利用して製造される（メタ）アクリル系重合体の処理方法であって、（メタ）アクリル系重合体を、酸化防止剤の存在下で、120～250℃に加熱することを特徴とする（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項2】 遷移金属錯体を重合触媒とし、原子移動ラジカル重合を利用して製造される（メタ）アクリル系重合体の処理方法であって、（メタ）アクリル系重合体を、酸化防止剤の存在下で、140～220℃に加熱することを特徴とする（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項3】 酸化防止剤がラジカル連鎖禁止剤である請求項1又は2に記載の（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項4】 酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤及び／又はアミン系酸化防止剤である請求項1又は2に記載の（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項5】 （メタ）アクリル系重合体と、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、炭素数5以上の脂肪族エステル、及び脂肪族エーテルからなる群より選択される1種の溶媒とを混合した後、この混合物を酸化防止剤の存在下で加熱し、その後、遠心分離、自然沈降分離、又は濾過により、（メタ）アクリル系重合体と遷移金属化合物とを分離することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項6】 （メタ）アクリル系重合体と、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、炭素数5以上の脂肪族エステル、及び脂肪族エーテルからなる群より選択される2種以上の溶媒とを混合した後、酸化防止剤の存在下で加熱し、その後、遠心分離、自然沈降分離、又は濾過により、（メタ）アクリル系重合体と遷移金属化合物とを分離することを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項7】 （メタ）アクリル系重合体を、酸化防止剤の存在下で加熱する際に、合成ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、及び酸化マグネシウムからなる群より選択される1種または2種以上の吸着剤を共存させることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項8】 （メタ）アクリル系重合体を、酸素／窒素混合ガスと接触させながら加熱することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項9】 （メタ）アクリル系重合体に含まれる遷移金属の総モル数に対し、0.1～5000倍モルの酸素原子を有する酸素／窒素混合ガスを、気相中に存在させ、酸素／窒素混合ガスと接触させながら（メタ）アクリル系重合体を加熱することを特徴とする請求項1～8

のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項10】 溶媒の25℃における比誘電率が5以下であることを特徴とする請求項5～9のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項11】 溶媒が、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、ジエチルエーテルからなる群より選択されるものであることを特徴とする請求項5～9のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項12】 遷移金属錯体を重合触媒とし、原子移動ラジカル重合を利用して製造される（メタ）アクリル系重合体を、酸化防止剤の存在下で、減圧下で加熱することを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の（メタ）アクリル系重合体の処理方法。

【請求項13】 （メタ）アクリル系重合体の脱ハロゲン化をおこなうことを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の処理方法。

【請求項14】 処理をおこなった後の（メタ）アクリル系重合体の数平均分子量が、1000以上10000以下であることを特徴とする請求項1から13のいずれか一項に記載の処理方法。

【請求項15】 処理をおこなった後の（メタ）アクリル系重合体の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が、1.05以上1.50以下であることを特徴とする請求項1から14のいずれか一項に記載の処理方法。

【請求項16】 請求項1から15のいずれか一項に記載の処理方法により得られる（メタ）アクリル系重合体。

【請求項17】 請求項1から15のいずれか一項に記載の処理方法により得られるアクリル酸エステル系重合体。

【請求項18】 請求項16又は17記載の（メタ）アクリル系重合体を含有するヒドロシリル化反応性組成物。

【請求項19】 請求項1から15のいずれか一項に記載の処理方法をおこなうことを特徴とする（メタ）アクリル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は（メタ）アクリル系重合体の処理方法に関するもので、更に詳しくは原子移動ラジカル重合触媒である遷移金属錯体を重合体から除去する工程もしくは重合体中のハロゲン基を脱離する工程に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ヒドロシリル化反応は官能基変換や、架橋反応等に利用され、工業的に非常に有用な反応の一つである。例えば、分子鎖の末端に官能基としてアルケニ

ル基を有する重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、架橋硬化し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えること、また、末端にアルケニル基を有する重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシリル基含有化合物を反応させることにより、架橋性シリル基を末端に有する重合体が製造されることが知られている。これらのヒドロシリル化反応は加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および白金触媒等の遷移金属触媒が挙げられる。特に、白金触媒等の遷移金属触媒を用いると微量の触媒でヒドロシリル化を迅速に進めることができることが知られている。

【0003】一方、重合体の精密合成法としてリビング重合法が一般的に知られている。リビング重合により、分子量、分子量分布のコントロールが可能であるというだけでなく、末端構造が明確な重合体が得られる。従って、リビング重合は重合体末端に官能基を導入する有効な方法の一つとして挙げられる。最近、ラジカル重合においても、リビング重合が可能な重合系が見いだされ、リビングラジカル重合の研究が活発に行われている。特に原子移動ラジカル重合を利用することにより分子量分布の狭い(メタ)アクリル系重合体を得られる。原子移動ラジカル重合の例として有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒とする重合系が挙げられる。(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、原子移動ラジカル重合で製造される(メタ)アクリル系重合体中には重合触媒である遷移金属錯体が残存するため、重合体の着色、物性面への影響および環境安全性等の問題が生ずる。例えば、原子移動ラジカル重合法を利用して製造された末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体においては、残存触媒等がヒドロシリル化反応の触媒毒として働くためヒドロシリル化反応が阻害され、高価なヒドロシリル化触媒が多く必要になるという問題が生じた。

【0005】本発明者らは、原子移動ラジカル重合で得られる(メタ)アクリル系重合体を吸着剤に接触させ精製することによりヒドロシリル化活性が向上することを見出した(特開平11-193307)。しかし、その際の吸着剤使用量が多く、廃棄による環境への負荷、吸

着剤による精製コストのアップ等が問題として生ずることがある。さらに、120℃以下の低温処理では十分な精製度が得られなかったり、あるいは多量の吸着剤が必要となるため、処理温度としては高温が好ましい。また、原子移動ラジカル重合により製造される(メタ)アクリル系重合体は末端にハロゲン等の反応活性基を有する。ハロゲン基は着色を引き起こしたり、遊離酸の発生等による製品の品質の低下、設備の腐食等の問題を引き起こす。脱ハロゲン化法としては、例えば(特開2000-344831)が開示されているが、ハロゲン化処理剤が必要であること、処理条件が限定される等の問題がある。また、精製温度によっては重合体そのものの熱安定性が保持できないこともある。(メタ)アクリル系重合体は一般的に耐熱性に優れており、他の重合体と比べて、高温処理が可能である。しかしながら、原子移動ラジカル重合により製造される(メタ)アクリル系重合体は、重合体中に残存する重合触媒や、ハロゲン基等の影響により劣化する傾向がある。すなわち、精製工程、脱ハロゲン化工程、溶媒除去工程等の際に加熱すると、重合触媒やハロゲン基等が触媒となって重合体の二量化(いわゆる分子量ジャンプ)等の熱的劣化がおこることが多い。

【0006】本発明は(メタ)アクリル系重合体の熱的劣化を抑制しつつ、高温加熱処理可能な処理方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、原子移動ラジカル重合で製造された(メタ)アクリル系重合体に関し、熱的劣化を抑制しつつ、高温加熱処理可能な処理方法について鋭意検討した結果、本発明を完成した。

【0008】すなわち本発明は、遷移金属錯体を重合触媒とし、原子移動ラジカル重合を利用して製造される(メタ)アクリル系重合体の処理方法であって、(メタ)アクリル系重合体を、酸化防止剤の存在下で、120～250℃に加熱することを特徴とする(メタ)アクリル系重合体の処理方法に関する(請求項1)。

【0009】本発明においては(メタ)アクリル系重合体を、酸化防止剤の存在下で、140～220℃に加熱することが好ましい(請求項2)。また本発明において、酸化防止剤がラジカル連鎖禁止剤であることが好ましく(請求項3)、フェノール系酸化防止剤及び/又はアミン系酸化防止剤であることがより好ましい(請求項4)。

【0010】また本発明において、(メタ)アクリル系重合体と、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、炭素数5以上の脂肪族エステル、及び脂肪族エーテルからなる群より選択される1種の溶媒とを混合した後、この混合物を酸化防止剤の存在下で加熱し、その後、遠心分離、自然沈降分離、又は濾過により、(メタ)アクリル系重合体と遷移金属化合物とを分離することが好ましい(請求

項5)。

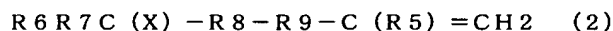
【0011】また本発明において、(メタ)アクリル系重合体と、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、炭素数5以上の脂肪族エステル、及び脂肪族エーテルからなる群より選択される2種以上の溶媒とを混合した後、酸化防止剤の存在下で加熱し、その後、遠心分離、自然沈降分離、又は濾過により、(メタ)アクリル系重合体と遷移金属化合物とを分離することが好ましい(請求項6)。

【0012】また本発明において、(メタ)アクリル系重合体を、酸化防止剤の存在下で加熱する際に、合成ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、及び酸化マグネシウムからなる群より選択される1種または2種以上の吸着剤を共存させることが好ましい(請求項7)。また本発明において、(メタ)アクリル系重合体を、酸素/窒素混合ガスと接触させながら加熱することが好ましい(請求項8)。また本発明において、(メタ)アクリル系重合体に含まれる遷移金属の総モル数に対し、0.1～5000倍モルの酸素原子を有する酸素/窒素混合ガスを気相中に存在させ、酸素/窒素混合ガスと接触させながら(メタ)アクリル系重合体を加熱することが好ましい(請求項9)。

【0013】また本発明において、溶媒の25℃における比誘電率が5以下であることが好ましい(請求項10)。また本発明において、溶媒が、n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、ジエチルエーテルからなる群より選択されるものであることが好ましい(請求項11)。また本発明において、遷移金属錯体を重合触媒とし、原子移動ラジカル重合を利用して製造される(メタ)アクリル系重合体を、酸化防止剤の存在下で、減圧下で加熱することが好ましい(請求項12)。

【0014】また本発明において、(メタ)アクリル系重合体の脱ハロゲン化をおこなうことが好ましい(請求項13)。また本発明において、処理をおこなった後の(メタ)アクリル系重合体の数平均分子量が、1000以上100000以下であることが好ましい(請求項14)。また本発明において、処理をおこなった後の(メタ)アクリル系重合体の分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が、1.05以上1.50以下であることが好ましい(請求項15)。

【0015】また本発明は、ヒドロシリル化反応性組成物の一成分である(メタ)アクリル系重合体を得るための(メタ)アクリル系重合体の処理方法に関する(請求項16から18)。また本発明は、上記の処理方法をお



(式中、R5は水素、またはメチル基、R6、R7は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、R8は、-C(O)O- (エステル

こなうことを特徴とする(メタ)アクリル系重合体の製造方法に関する(請求項19)。

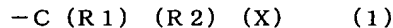
【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、遷移金属錯体を重合触媒とし、原子移動ラジカル重合を利用して製造される(メタ)アクリル系重合体の処理方法であって、(メタ)アクリル系重合体を、酸化防止剤の存在下で、120～250℃に加熱することを特徴とする(メタ)アクリル系重合体の処理方法である。

【0017】まず始めに原子移動ラジカル重合について述べる。本発明における原子移動ラジカル重合とは、リビングラジカル重合の一つであり、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を開始剤、遷移金属を中心金属とする金属錯体を触媒として(メタ)アクリル系モノマーをラジカル重合する方法である。

【0018】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、α位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホン化合物等が開始剤として用いられる。

【0019】有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を開始剤として(メタ)アクリル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより、一般式(1)に示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を得られる。



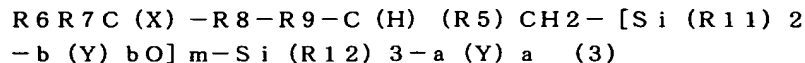
(式中、R1及びR2は(メタ)アクリル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。)

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基とともに重合を開始しない特定の反応性官能基を併せ持つ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に特定の反応性官能基を、他方の主鎖末端に一般式(1)に示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を得られる。このような特定の反応性官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。これらの反応性官能基の反応性を利用して一段階又は数段階の反応を経ることにより(メタ)アクリル系重合体に他の適当な官能基を導入することができる。

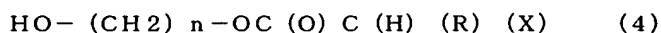
【0020】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式(2)に示す構造を有するものが例示される。

基)、-C(O)- (ケト基)、またはo-, m-, p-フェニレン基、R9は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)置換基R

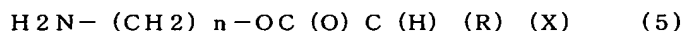
6、R7の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R6とR7は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。



(式中、R5、R6、R7、R8、R9、Xは上記に同じ、R11、R12は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アララルキル基、または(R')₃SiO-(R'は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R11またはR12が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するとき



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アララルキル基、nは1~20の整数) 上記



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アララルキル基、nは1~20の整数) 反応性官能基を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤として用いるのが好ましい。

【0023】重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアニ化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。

【0024】この重合において用いられる(メタ)アクリル系モノマーとしては特に制約はなく、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキ

【0021】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(3)に示す構造を有するものが例示される。

それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする) 上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記一般式(4)のようなものが例示される。

【0022】

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物としては特に限定されず、下記一般式(5)のようなものが例示される。

シル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0025】重合反応は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジ

フェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

【0026】限定はされないが、重合は0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

【0027】次に本発明における（メタ）アクリル系重合体について記述する。本発明における（メタ）アクリル系重合体とは、重合反応に用いられたモノマーの全モル数の40%以上が（メタ）アクリル系モノマーである重合体をいう。

【0028】（メタ）アクリル系重合体は特に限定されないが、好ましくは（メタ）アクリル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造されるものである。このような（メタ）アクリル系モノマーとしては特に限定されず、既に例示されたものを用いることができる。本発明における（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステルモノマーやメタクリル酸エステルモノマーをあげることができる。これらの（メタ）アクリル系モノマーは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。好ましいのは、アクリル酸エステルモノマー、メタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましいのはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましいのは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。

【0029】（メタ）アクリル系重合体の分子量分布、すなわちゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.5以下である。

【0030】（メタ）アクリル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500～1,000,000の範囲が好ましく、1000～100,000がさらに好ましい。分子量が低くなりすぎると（メタ）アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また逆に高くなりすぎると取扱いが困難になる。

【0031】（メタ）アクリル系重合体は分子内に反応性官能基を有していてもよい。分子内に反応性官能基を有する場合には側鎖又は分子鎖末端のいずれに存在していてもよい。反応性官能基としては特に限定されないが、例えばアルケニル基、水酸基、アミノ基、架橋性シリル基、重合性炭素-炭素二重結合基等が挙げられる。

【0032】次にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体について述べる。アルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体はヒドロシリル化反応性組成物の成分として用いることができる。例えば、分子内に少なくとも一つアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いてヒドロシリル化反応を行うことにより架橋し、硬化物を与える。また、分子内に少なくとも一つアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体に架橋性官能基を有するヒドロシラン化合物をヒドロシリル化反応させることにより、架橋性官能基を有する（メタ）アクリル系重合体を得られる。アルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体は、原子移動ラジカル重合を利用して製造することができる。

【0033】本発明におけるアルケニル基は特に限定はされないが、一般式（6）で表されるものであることが好ましい。



（式中、 R_{13} は水素又は炭素数1～20の有機基を示す。）

一般式（6）において、 R_{13} は水素又は炭素数1～20の有機基である。炭素数1～20の有機基としては特に限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましい。

【0034】アルケニル基は（メタ）アクリル系重合体の分子内に存在すればよいが、本発明の硬化性組成物の硬化物にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、アルケニル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全てのアルケニル基を分子鎖末端に有するものである。

【0035】アルケニル基の数は特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、平均して1個以上、好ましくは1.2個以上、より好ましくは1.5個以上である。

【0036】アルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の製造方法としては、ジエン系化合物添加法が好適に用いられる。ジエン系化合物添加法は、（メタ）アクリル系モノマーの原子移動ラジカル重合により得られる（メタ）アクリル系重合体に重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物（以下、「ジエン系化合物」という。）を反応させることを特徴とする。

【0037】ジエン系化合物の少なくとも2つのアルケ

ニル基は互いに同一又は異なっているもよい。アルケニル基としては末端アルケニル基 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{R}']$; Rは水素又は炭素数1~20の有機基、R'は炭素数1~20の有機基であり、RとR'は互いに結合して環状構造を有しているもよい。] 又は内部アルケニル基 $[\text{R}'-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{R}']$; Rは水素又は炭素数1~20の有機基、R'は炭素数1~20の有機基であり、二つのR(若しくは二つのR')は互いに同一であってもよく異なっているもよい。二つのRと二つのR'の二つの置換基のうちいずれか二つが互いに結合して環状構造を有しているもよい。] のいずれでもよいが、末端アルケニル基がより好ましい。Rは水素又は炭素数1~20の有機基であるが、炭素数1~20の有機基としては炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基が好ましい。これらの中でもRとしては水素又はメチル基が特に好ましい。

【0038】また、ジエン系化合物のアルケニル基のうち、少なくとも2つのアルケニル基が共役しているもよい。

【0039】ジエン系化合物の具体例としては例えば、イソプレン、ビペリレン、ブタジエン、ミルセン、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエン、4-ビニルー1-シクロヘキセン等が挙げられるが、1、5-ヘキサジエン、1、7-オクタジエン、1、9-デカジエンが好ましい。

【0040】ジエン系化合物の添加量は、ジエン系化合物のアルケニル基のラジカル反応性によって調節する必要がある。2つのアルケニル基の反応性に大きな差があるときには重合成長末端に対するジエン系化合物の添加量は、当量(すなわち重合成長末端1モルに対してジエン系化合物1モル)又は小過剰量程度でもよいが、2つのアルケニル基の反応性が等しい又はあまり差がないときには2つのアルケニル基の両方が反応し、重合末端同士がカップリングするので、ジエン系化合物の添加量は重合体生長末端に対して過剰量であることが好ましく、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは3倍以上、特に好ましくは5倍以上である。

【0041】次に(メタ)アクリル系重合体の処理方法について述べる。本発明における処理とは、主に次の3つを意味する。(1)重合体の単離(精製)工程であり、残存モノマー、重合溶媒、残存ジエン系化合物の除去および残存重合触媒の除去を含む。(2)重合体変性工程であり、ハロゲン基除去や官能基変換等である。(3)各工程で使用される溶媒除去。

【0042】上記の原子移動ラジカル重合方法により得られた(メタ)アクリル系重合体は、重合溶媒、残存モノマー、残存ジエン系化合物、遷移金属錯体の混合物であり、これらを重合体から除去する必要がある。その中で重合溶媒、残存モノマー、残存ジエン系化合物は沸点

の差はあるものの基本的に揮発性の液体であり、通常の各種蒸発操作において重合体からの分離が可能である。この際、一般的に重合体は加熱される。しかしながら、重合触媒である遷移金属錯体存在下で高温加熱すると分子量増大が起こりやすい。また、重合触媒である遷移金属錯体及び遷移金属は重合体との相溶性が一般的に高く、そのまま固液分離操作を実施しても重合体に多量の遷移金属が溶解したままである。溶解した遷移金属は、着色、ヒドロシリル化反応の触媒毒、貯蔵安定性低下等の原因の一つとなることが多い。

【0043】原子移動ラジカル重合で得られた重合体を、酸化防止剤の存在下において、炭素数5以上の脂肪族エステル、及び脂肪族エーテルからなる群より選択される1種の溶媒と混合した後、120~250℃とし、その後、遠心分離、自然沈降分離、又は濾過することにより、(メタ)アクリル系重合体と遷移金属錯体を分離することができる。加熱温度として、140℃~220℃がより好ましい。

【0044】重合に用いる遷移金属錯体は、比較的極性の高いハロゲン化炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、ニトリル系溶媒、アミド系溶媒等にはある程度の溶解度を示すが、それとは逆に極性の低い脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪酸エステルにはほとんど不溶となる。このような低極性の溶媒を重合体に添加し重合体を溶解することにより、遷移金属錯体の大部分は不溶化、肥大して固体となる。

【0045】低極性の溶媒を以下に例示するが、これらの溶媒に限定されるものではない。脂肪族炭化水素として、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、芳香族炭化水素としてトルエン、キシレンなどが挙げられる。これらの溶媒は、重合体が溶解する範囲内では単独で用いても混合して用いても良い。

【0046】溶媒の使用量は、通常、(メタ)アクリル系重合体100重量部に対して10から1000重量部であるが、より好ましくは50~500重量部である。10重量部未満では不溶化、肥大効果が低く、逆に1000重量部以上では不溶化効果にほとんど差がなく、また溶剤回収コストを考えると実際の製造プロセスとしては無駄が多くなる。

【0047】上記遷移金属錯体の肥大、不溶化は最終生成物である(メタ)アクリル系重合体の溶液に対して行ってもよいが、該(メタ)アクリル系重合体を製造するための中間生成物に対して行ってもよい。例えば、アルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を最終生成物とする場合、該重合体はもちろんのこと、該(メタ)アクリル系重合体を製造するための中間生成物として考えられる①反応性の高い炭素ハロゲン結合を有する(メタ)アクリル系重合体、又は②水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体の溶液に対して、遷移金属錯体の不溶

化、肥大を行うことが可能である。

【0048】さらに本発明においては、遷移金属錯体を重合触媒とする（メタ）アクリル系モノマーの原子移動ラジカル重合により製造される（メタ）アクリル系重合体を高温で処理することにより、遷移金属錯体の肥大、不溶化を促進させることができる。高温では、溶媒中での遷移金属のブラウン運動が統計的に活発になり肥大、不溶化を促進させる。

【0049】肥大、不溶化の温度については特に制限はないが、一般に0℃～250℃、好ましくは120～250℃、より好ましくは140℃～220℃の範囲である。加熱する時間も特に制約はないが、好ましくは180～300分である。

【0050】本発明においては、低極性溶媒を添加することにより遷移金属錯体の不溶化が達成されるが、加熱しない場合は、発生した固体が非常に粒子径の小さなものとなることがあり、この場合、後の固液分離には多大な労力を必要とする。具体的には遠心分離方式においては微粒子を分離するために大きな遠心力が必要となること、また微粒子が装置内に滞留して詰まりなどを発生しやすく、安定運転の支障となることが挙げられる。一方、濾過方式においても、粒子径が小さければ多量の濾過助剤が必要となり、濾過速度も小さくなる結果、設備が大型化してしまう。また、濾過助剤中に残留する製品をいかに回収するか等の課題を抱えることになる。

【0051】重合体溶液を加熱することにより、不溶化した遷移金属錯体の凝集が促進されて固液分離が容易となる。具体的には遠心分離装置を用いる場合は運転の安定性向上、濾過装置を用いる場合は濾過速度向上に伴う設備の小型化や、濾過助剤量の低減による製品収率の向上等が期待できる。

【0052】重合体を溶媒に溶解させる装置としては特に制限はなく、例えばパッチ式では汎用の攪拌槽を、連続式ではラインミキサー等を用いることができる。

【0053】以上の操作を実施することにより、（メタ）アクリル系重合体溶液中の遷移金属錯体が不溶化し、不溶化した固体を分離することにより不純物の少ない（メタ）アクリル系重合体を得ることができる。具体的な固液分離の方式は特に制限されないが、本発明においては遠心分離、自然沈降分離または濾過方式を用いることができ、遠心分離、濾過方式を用いることが好ましい。遠心分離機のタイプとしては分離盤型（デラバル）、デカンタ、バスケットなど適宜選択可能である。なかでも高い遠心力を有する分離盤型が特に好ましい。

【0054】濾過方式としては、フィルタープレス、ドラムフィルター、加圧ヌッチェ、加圧葉状濾過機等を用いることができる。また、濾過性を高めるために珪藻土に代表される濾過助剤を添加することができる。濾過助剤としては平均粒子径5～100μm程度のものが好ましい。濾過後の清澄液から、添加した溶媒を蒸発するだ

けで精製された（メタ）アクリル系重合体を得ることができる。

【0055】上記の酸化防止剤を添加、極性溶媒の添加、溶液の加熱、不溶化した遷移金属錯体の分離操作を行うことにより、不純物である遷移金属錯体の含有量の少ない（メタ）アクリル系重合体を得ることができる。

また、本発明記載の処理方法では、（メタ）アクリル系重合体溶液に酸化防止剤を添加することによって、（メタ）アクリル系重合体の熱安定性が増し、ポリマーの品質劣化を抑制することができる。上記の酸化防止剤は、ラジカル連鎖禁止剤としての機能を有するものであることが好ましい。

〔1〕 酸化防止剤

<酸化防止剤について>本発明の硬化性組成物には、必要に応じて酸化防止剤を添加しても良い。酸化防止剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」（235～242）等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0056】例えば、MARK PEP-36、MARK AO-23等のチオエーテル系（以上いずれもアデカアークス化学製）、Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos P-EPQ（以上いずれも日本チバガイギー製）等のようなリン系酸化防止剤等が挙げられる。なかでも、以下に示したようなヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

【0057】ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ（又はジ又はトリ）（αメチルベンジル）フェノール、2, 2'-メチレンビス（4エチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコールビス-〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオールビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2, 4-ビス-（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2, 2-チオ-ジエチレンビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデ

シル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4-2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]o-クレゾール、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

【0058】商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH(以上いずれも大内新興化学工業製)、MARK AO-30、MARK AO-40、MARK AO-50、MARK AO-60、MARK AO-616、MARK AO-635、MARK AO-658、MARK AO-80、MARK AO-15、MARK AO-18、MARK 328、MARK AO-37(以上いずれもアデカアークス化学製)、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-

1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL(以上いずれも日本チバガイギー製)、Sumilizer GM、Sumilizer GA-80(以上いずれも住友化学製)等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0059】酸化防止剤は後述する光安定剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐熱性が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75(以上いずれも日本チバガイギー製)などを使用しても良い。

【0060】酸化防止剤の使用量は、(メタ)アクリル系重合体100重量部に対して0.01~10重量部の範囲であることが好ましい。0.01重量部未満では耐候性を改善の効果が少なく、5重量部超では効果に大差がなく経済的に不利である。

【0061】さらに本発明では、以下に述べる操作により、遷移金属錯体の含有量の極めて少ない(メタ)アクリル系重合体をより効率的に得ることが可能となる。

〔2〕吸着剤の使用

本発明において、(メタ)アクリル系重合体溶液に、合成ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、酸化マグネシウムのような無機系吸着剤や無機粉末を添加することにより、(メタ)アクリル系重合体溶液中の遷移金属錯体量を低減させることが可能である。無機系吸着剤や無機粉末は、不溶化した遷移金属錯体の凝集核として作用するだけでなく、物理的、化学的な吸着作用が期待できる。無機系吸着剤の代表的なものとして、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素等を主成分とする単独もしくはこれらを組み合わせたものがある。例えば二酸化珪素；酸化マグネシウム；シリカゲル；シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート；活性アルミナ；酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤；珪酸アルミニウムナトリウム等の含水アルミノ珪酸塩鉱物群で総称されるゼオライト系吸着剤；ドーナイト類化合物；ハイドロタルサイト類化合物が例示される。

【0062】アルミニウムシリケートとはケイ酸のケイ素の一部がアルミニウムに置換されたもので、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、珪藻土等が知られている。この中でも、合成のアルミニウムシリケートは比表面積も大きく吸着能力が高い。合成アルミニウムシリケートとしてはキョーワード700シリーズ(協和化学製)などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0063】ハイドロタルサイト類化合物は2価の金属(Mg²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺等)と3価の金属(Al³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺、Co³⁺、In³⁺等)の含水水酸化物又は前記水酸化物の水酸基の一部をハロゲンイオ

ン、NO₃－、CO₃2－、SO₄2－、Fe(CN)₆3－、CH₃CO₂－、シュウ酸イオン、サリチル酸イオン等の陰イオンに交換したものである。これらのうち2価の金属がMg²⁺、3価の金属がAl³⁺であって水酸基の一部をCO₃2－に交換したハイドロタルサイトものが好ましく、例えば合成品としてはキョーワード500シリーズ、キョーワード1000シリーズ（いずれも協和化学（株）製）が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。また、上記ハイドロタルサイト類を焼成して得られる吸着剤も好適に使用される。そのなかでも2価の金属がMg²⁺、3価の金属がAl³⁺であるハイドロタルサイト類を焼成して得られるMgO-Al₂O₃系固溶体为好ましく、例えばキョーワード2000（協和化学（株）製）が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。本発明においてはハイドロタルサイト類の焼成品についてもハイドロタルサイト類として分類する。以上に例示した吸着剤は単体で用いても、また複数を混合して用いてもよい。

【0064】また、吸着剤の使用量は、通常、（メタ）アクリル系重合体100重量部に対して0.1～10重量部であるが、経済性と操作面から0.1～5重量部であることが好ましい。

〔3〕酸素の供給

精製工程において、（メタ）アクリル系重合体溶液の加熱時に、酸素を供給することも有効である。遷移金属錯体は比較的酸化されやすく、一般に、遷移金属錯体が酸化されると溶媒に対する溶解性が低下する。従って、前記の重合体溶液の加熱や、吸着剤の添加とともに、酸素を供給することにより、より不純物の少ない（メタ）アクリル系重合体を得ることが出来る。

【0065】酸素源としては空気のほか、適宜酸素濃度を調整した窒素に代表される不活性ガスとの混合ガスを用いることができる。この場合、有機溶剤と酸素を混合することになるが、酸素濃度を爆発限界以下に抑えることにより安全性を確保できる。本発明の酸素源としては、その他、過酸化水素、過炭酸ナトリウムのような過酸化物も同様に使用可能である。

【0066】酸素の必要量は酸化対象の遷移金属のモル数に対して規定することができ、遷移金属のモル数に対し、通常、酸素原子基準で0.01～5000倍モル、好ましくは0.1～10倍モル、より好ましくは0.1～5倍モルの酸素を用いる。

【0067】酸素供給方法としては、窒素との混合ガスの例では重合体溶液加熱時に攪拌槽の気相部に充填しておく方法がある。この場合、1回の充填操作で必要酸素量を供給することが困難な場合もあるが、このような場合には適宜混合ガスを置換して継続して酸化処理を継続することが可能である。また、これ以外に加熱前に重合体溶液に通気により接触させる方法、固液分離直前に通気させる方法など、固液分離前に接触させてやれば特に

それ以外の制約はない。

【0068】過酸化水素、過炭酸ナトリウムの場合もこれに準じた考えで重合体溶液に添加してやれば良い。過酸化水素、過炭酸ナトリウムの必要量も酸素ガスと同様に遷移金属のモル数に対して規定することができ、遷移金属のモル数に対し、通常、酸素原子基準で0.1～100倍モル、好ましくは0.1～10倍モルの過酸化水素もしくは過炭酸ナトリウムを用いる。なお、上記の酸素／窒素混合ガス、過酸化水素、及び過炭酸ナトリウムは単独で用いても併用して用いても構わない。

〔4〕ハロゲン基除去や官能基変換等について

原子移動ラジカル重合により製造される（メタ）アクリル系重合体は末端にハロゲン等の反応活性基を有する。ハロゲン基は着色を引き起こしたり、遊離酸の発生等による製品の品質の低下、設備の腐食等の問題を引き起こすことが多い。そこで、（メタ）アクリル系重合体の脱ハロゲン化の方法として、加熱によりハロゲンを脱離させることが挙げられる。処理温度としては高温が好ましいが、処理温度範囲としては好ましくは120℃以上250℃以下、より好ましくは140℃以上250℃以下、特に好ましくは190℃以上で250℃以下である。処理時間は特に限定されず、数分から数十時間の範囲で加熱処理が可能である。また、処理温度を高くすることによって処理に要する時間を短縮することができる。

【0069】更に、（メタ）アクリル酸系（共）重合体は一般に耐熱性が高い上に、酸化防止剤存在下で加熱することによりポリマー劣化を抑制することができる。また、溶剤の有無は特に限定されない。

【0070】更に、処理圧力は特に限定されないが、減圧下での加熱処理が好ましく、好ましくは100Torr以下、より好ましくは20Torr以下、特に好ましくは10Torr以下である。減圧加熱しながら処理を行う場合には表面更新の影響を受けやすいので攪拌等による良好な表面更新状態で処理を行うことが好ましい。

【0071】

【実施例】以下に具体的な実施例を示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

（分子量分布測定） 下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC-K-804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

【0072】なお、本実施例および比較例では、重合体の熱安定性を、主に、加熱処理前と加熱処理後の分子量

分布の変化の程度により評価している。二量化反応等により重合体が劣化すると、重合体の分子量が揃わなくなり、結果的に分子量分布の値が大きくなってしまふ。

(製造例1)

(アクリル酸n-ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-メトキシエチルの重合) 攪拌機付き反応槽にCuBr (4.6部)、アセトニトリル (41.6部) を加え、窒素雰囲気下で65℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸エステル (100部) (内訳はアクリル酸n-ブチル (27.6部)、アクリル酸エチル (39.8部)、アクリル酸2-メトキシエチル (32.6部))、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル (13.0部) を添加し、よく攪拌混合した。ペンタメチルジエチレントリアミン (以後トリアミンと称す) (0.09部) を添加し、重合を開始させた。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸エステル (400部) (内訳はアクリル酸n-ブチル (111部)、アクリル酸エチル (159部)、アクリル酸2-メトキシエチル (130部)) を連続的に滴下した。アクリル酸エステルの滴下途中にトリアミン (0.84部) を分割添加した。

(メタ) アクリル系重合体へのアルケニル基導入反応) モノマー反応率が96%に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを80℃で脱揮した後、1,7-オクタジエン (119部)、アセトニトリル (125部)、トリアミン (1.87部) を添加し、引き続き70℃で加熱攪拌し、アルケニル基を有する重合体溶液 [1] を得た。重合体溶液の一部を少量サンプリングし、重合体溶液に対して体積比で3倍のトルエンを加えて希釈して固形分を濾別することにより、アルケニル基末端重合体 (重合体 [1']) を含む溶液を得た。重合体 [1'] はGPC測定 (ポリスチレン換算) により数平均分子量は17596、分子量分布は1.11であり、重合体1分子当りに導入された平均のアルケニル基の数を¹H-NMR分析により求めたところ、2.07個であった。

(製造例2)

(アクリル酸n-ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-メトキシエチルの重合) 攪拌機付き反応槽にCuBr (4.6部)、アセトニトリル (41.6部) を加え、窒素雰囲気下で65℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸エステル (100部) (内訳はアクリル酸n-ブチル (27.6部)、アクリル酸エチル (39.8部)、アクリル酸2-メトキシエチル (32.6部))、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル (13.0部) を添加し、よく攪拌混合した。ペンタメチルジエチレントリアミン (以後トリアミンと称す) (0.09部) を添加し、重合を開始させた。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸エステル (400部) (内訳はアクリル酸n-ブチル (111部)、アクリル酸エチル (159部)、アクリル酸2-メトキシエチル (130部)) を連続的に滴下した。アクリル酸エステルの滴下途中にトリアミン (0.84部) を分割添加した。

部) を連続的に滴下した。アクリル酸エステルの滴下途中にトリアミン (0.84部) を分割添加した。

(メタ) アクリル系重合体へのアルケニル基導入反応) モノマー反応率が96%に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを80℃で脱揮した後、1,7-オクタジエン (119部)、アセトニトリル (125部)、トリアミン (1.87部) を添加し、引き続き70℃で加熱攪拌し、アルケニル基を有する混合物を得た。

(重合触媒の粗取り除去) 混合物中のアセトニトリル、未反応の1,7-オクタジエンを加熱脱揮し、残ったポリマー溶液をトルエンで希釈した。不溶な重合触媒を遠心分離機で沈降させ除去しアルケニル末端重合体 (重合体 [2]) を含む溶液を得た。100部の重合体 [2] に対して吸着剤4部 (キョーワード500SH 2部/キョーワード700SL 2部: 共に協和化学 (株) 製) を重合体 [2] のトルエン溶液に加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下で加熱攪拌した。不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することでアルケニル基を有する重合体 (重合体 [2']) を得た。その後、得られた重合体 [2'] を180℃で12時間攪拌しながら加熱脱揮 (減圧度10torr以下) したものを [重合体 [2'']] を得た。重合体 [2''] の数平均分子量は16962、分子量分布は1.15であった。重合体1分子当りに導入されたアルケニル基の数は1.6個であった。

(実施例1) 製造例1で得られた重合体溶液 [1] を真空条件下、100℃で脱揮処理することによって、重合体溶液 [1] 中のアセトニトリル、1,7-オクタジエンを蒸発させた。その後、この重合体をその等重量のトルエンで溶解させ、圧力1kgf/cm²下で加圧濾過を行った後、酸化防止剤としてイルガノックス1010 (日本チバガイギー製) を重合体に対して0.05重量部加えた。更に吸着剤としてキョーワード500SH (協和化学製)、キョーワード700SL (協和化学製) を重合体に対して各々2重量部加え、処理温度150℃、処理時間4時間、1000mLオートクレーブ中で攪拌を行った。その後、室温になるまで放冷し、圧力1kgf/cm²下で加圧濾過を行い得られた清澄液から、トルエンを留去することにより (メタ) アクリル系重合体を得た。得られた重合体に対してGPC測定 (ポリスチレン換算) を行った結果、数平均分子量は17572、分子量分布は1.15であった。結果を表1に示す。

(実施例2) 製造例1で得られた重合体溶液 [1] を真空条件下、100℃で脱揮処理することによって、重合体溶液 [1] 中のアセトニトリル、1,7-オクタジエンを蒸発させた。その後、この重合体をその等重量のトルエンで溶解させ、圧力1kgf/cm²下で加圧濾過を行った後、酸化防止剤としてイルガノックス1010

(日本チバガイギー製)を重合体に対して0.05重量部加えた。更に吸着剤としてキョーワード500SH(協和化学製)、キョーワード700SL(協和化学製)を重合体に対して各々2重量部加え、処理温度180℃、処理時間4時間、1000mLオートクレーブ中で攪拌を行った。その後、室温になるまで放冷し、圧力1kgf/cm²下で加圧濾過を行い得られた清澄液から、トルエンを留去することにより(メタ)アクリル系重合体を得た。得られた重合体に対してGPC測定(ポリスチレン換算)を行った結果、数平均分子量は17279、分子量分布は1.14であった。結果を表1に示す。

(比較例1)製造例2で得られた100部の重合体[2"]に対して、吸着剤としてキョーワード500SH(協和化学製)を重合体に対して7重量部、キョーワード700SL(協和化学製)を3重量部加え、処理温度150℃、処理時間5時間、100mLオートクレーブ中で攪拌を行った。その後、室温になるまで放冷し、トルエンに溶解させた後に、不溶分を除去し得られた清

澄液からトルエンを留去することにより(メタ)アクリル系重合体を得た。得られた重合体に対してGPC測定(ポリスチレン換算)を行った結果、数平均分子量は20943、分子量分布は1.75であった。結果を表1に示す。

(比較例2)製造例2で得られた100部の重合体[2"]に対して、吸着剤としてキョーワード500SH(協和化学製)を重合体に対して3重量部、キョーワード700SL(協和化学製)を10重量部加え、処理温度150℃、処理時間5時間、100mLオートクレーブ中で攪拌を行った。その後、室温になるまで放冷し、トルエンに溶解させた後に、不溶分を除去し得られた清澄液からトルエンを留去することにより(メタ)アクリル系重合体を得た。得られた重合体に対してGPC測定(ポリスチレン換算)を行った結果、数平均分子量は25694、分子量分布は2.98であった。結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

	重合体	処理条件				固液分離	分子量分布
		酸化防止剤添加	溶媒の添加	吸着剤量(KW500/700)*	温度	時間	
実施例1	製造例1	あり	あり	2/2	150℃	4hr	金網
実施例2	製造例1	あり	あり	2/2	180℃	4hr	金網
比較例1	製造例2	なし	なし	7/3	150℃	5hr	ヌツチエ
比較例2	製造例2	なし	なし	3/10	150℃	5hr	ヌツチエ

実施例1、2の重合体は、数平均分子量が10000以上、分子量分布が1.1以下である。比較例1、2の重合体は、数平均分子量が10000未満、分子量分布が1.1以上である。実施例1、2の重合体は、酸化防止剤が存在することにより熱安定性が向上することがわかる。

(実施例3)製造例2で得られた100部の重合体[2"]に対して、酸化防止剤としてイルガノックス1010(日本チバガイギー製)を1重量部加えた。吸着剤としてキョーワード500SH(協和化学製)を重合体に対して3重量部、キョーワード700SL(協和化学製)を10重量部加え、処理温度150℃、処理時間5時間、100mLオートクレーブ中で攪拌を行った。その後、室温になるまで放冷し、トルエンに溶解させた後に、不溶分を除去し得られた清澄液からトルエンを留去することにより(メタ)アクリル系重合体を得た。得られた重合体に対してGPC測定(ポリスチレン換算)を行った結果、数平均分子量は16858、分子量分布は1.18であった。結果を表2に示す。

(比較例3)製造例2で得られた100部の重合体

H(協和化学製)を重合体に対して5重量部、キョーワード700SL(協和化学製)を5重量部加え、処理温度150℃、処理時間5時間、100mLオートクレーブ中で攪拌を行った。その後、室温になるまで放冷し、トルエンに溶解させた後に、不溶分を除去し得られた清澄液からトルエンを留去することにより(メタ)アクリル系重合体を得た。得られた重合体に対してGPC測定(ポリスチレン換算)を行った結果、数平均分子量は24742、分子量分布は2.58であった。結果を表2に示す。

(比較例4)製造例2で得られた重合体[2"]に対して、空気下で処理温度170℃、処理時間3時間、500mLナスフラスコ中で攪拌を行った。得られた重合体に対してGPC測定(ポリスチレン換算)を行った結果、分子量分布は3.29であった。結果を表2に示す。

【0074】

【表2】

	重合体	処理条件					固液分離	分子量分布
		酸化防止剤添加	溶媒の添加	吸着剤量 (KW500/700)	温度	時間		
実施例3	製造例2	あり	なし	3/10	150℃	5hr	ヌッチェ	1.18
比較例2	製造例2	なし	なし	3/10	150℃	5hr	ヌッチェ	2.98
比較例3	製造例2	なし	なし	6/6	150℃	5hr	ヌッチェ	2.58
比較例4	製造例2	なし	なし	なし	170℃	3hr	ヌッチェ	3.29

*: 吸着剤量は、重合体の重量を100重量部としたときの部数を記載。

比較例2、3、4において、重合体に加熱及び吸着剤を添加することによって、熱安定性が保持できず分子量分布が1.5を超えるほど増大するのに対して、同様の条件において実施例3では、酸化防止剤の存在が分子量分布を1.5以下に抑制した。

【0075】

【発明の効果】本発明によれば、原子移動ラジカル重合を利用して製造される（メタ）アクリル系系重合体の処理を熱的、酸化劣化を抑制し簡便な処理を行うことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 中川 佳樹
大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学
工業株式会社大阪工場内

(72)発明者 廣田 明久
大阪府摂津市鳥飼西5-5-32-307